

国产脱蛋白天然橡胶的性能及应用

蔡克平¹, 黄胜良², 李普旺³, 陈德¹, 胡颂平¹, 高天明³, 刘元¹

(1. 中国化工橡胶株洲研究设计院, 湖南 株洲 412003; 2. 株洲名扬橡塑有限公司, 湖南 株洲 412002;

3. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 研究国产脱蛋白天然橡胶(DPNR)的性能及其在减震橡胶制品中的应用。结果表明:与普通天然橡胶(NR)相比,DPNR的氮含量较小,压缩生热较低,压缩永久变形较小,弹性和电绝缘性能较好,拉伸强度和拉伸伸长率略低,耐老化性能稍差;用国产DPNR为主体材料试制的机车弹性旁承的强化疲劳性能、尺寸稳定性和弹性好,压缩永久变形小。

关键词: 脱蛋白天然橡胶; 减震橡胶制品; 机车橡胶弹性旁承

脱蛋白天然橡胶(DPNR)是氮和灰分含量极低的纯化天然橡胶(NR),具有低压缩生热、小蠕变、低应力松弛、低阻尼、良好的耐疲劳性能和动态性能等特点,其它材料无法完全替代,可以作为特种橡胶用于特种橡胶制品,如减震橡胶制品、海底橡胶制品和绿色轮胎等^[1-4]。目前欧美和日本是DPNR的主要消费市场,马来西亚是DPNR的唯一生产国,其生产能力有限^[1]。开展DPNR的国产化研究并实现其商品化具有重要意义。2004年,中国科学院昆明植物研究所首次制备出国产DPNR,但未能实现工业化生产。2012年,中国化工橡胶株洲研究设计院和中国热带农业科学院农产品加工研究所共同研究开发DPNR,并能够提供批量DPNR产品。本工作研究国产DPNR的性能,并用其作为主体材料试制减震橡胶制品——机车弹性旁承。

1 实验

1.1 原材料

DPNR和NR,中国化工橡胶株洲研究设计院和中国热带农业科学院农产品加工研究所产品;硫黄、促进剂M、高耐磨炭黑、氧化锌和硬脂酸等均为市售工业级产品。

1.2 配方

基本配方:DPNR,100;氧化锌,6;硬脂酸,0.5;硫黄,3.5;促进剂M,0.5。

炭黑胶配方:DPNR,100;高耐磨炭黑,35;氧化锌,5;硬脂酸,2;硫黄,2.25;促进剂M,0.7。

1.3 主要仪器与设备

Foss Kjeltac 2300型凯氏定氮仪,瑞典Foss公司产品;JTC-T52型开炼机,呼和浩特新生联合机械制造有限公司产品;25 t平板硫化机,上海轻工机械股份有限公司第一橡胶机械厂产品;XL-50型拉力试验机,广州广试仪器有限公司产品;TH200型邵A硬度计,北京时代山峰科技有限公司产品;CDL40A型老化试验箱,上海电力学院电器仪器厂产品;RPA2000橡胶加工分析仪和MV 2000E门尼粘度计,美国孟山都公司产品;GABOMETER 4000型压缩生热仪,德国GABO公司产品;PLN-200型复合疲劳试验机,西安力创材料检测技术有限公司产品。

1.4 性能测试

胶料各项性能测试均按国家相关标准进行。

2 结果与讨论

2.1 DPNR性能

2.1.1 生胶理化性能

DPNR生产工艺以普通NR生产工艺为基础,在凝固工序之前增加酶消化工艺过程,对蛋白质进行酶消化降解,增大其在水中的溶解度,使其易被水洗清除,从而大幅降低NR中的蛋白质含量^[3-4],并采用

优化的凝固干燥工艺,充分保证橡胶分子不发生降解。DPNR生胶的理化性能如表1所示。从表1可以看出,与NR相比,DPNR的氮含量较低,其他指标基本相同。

2.1.2 硫化胶性能

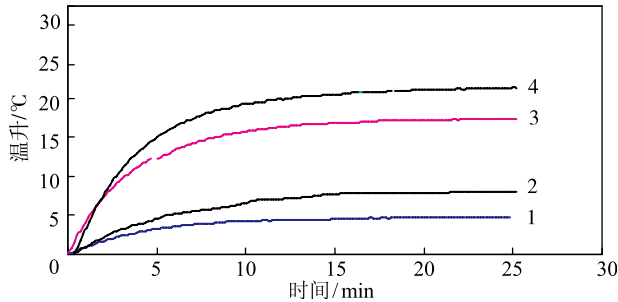
DPNR硫化胶的性能如表2所示,压缩生热曲线如图1所示。

表1 DPNR生胶的理化性能

项 目	DPNR	NR
氮含量/%	0.142	0.438
杂质含量/%	0.028	0.032
灰分含量/%	0.432	0.426
挥发分含量/%	0.61	0.68
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	60	63
塑性初值	41	42

表2 DPNR硫化胶的性能

项 目	DPNR (基本配方)	NR (基本配方)	DPNR (炭黑胶配方)	NR (炭黑胶配方)
邵尔A型硬度/度	42	43	58	58
100%定伸应力/MPa	0.9	0.9	1.7	1.7
300%定伸应力/MPa	2.3	2.6	9.8	9.8
拉伸强度/MPa	28.8	29.6	27.1	28.7
拉断伸长率/%	726	740	560	590
回弹值 (23 ℃) /%	76	73	64	61
压缩永久变形 (70 ℃ × 24 h) /%	24	32	20	26
压缩生热/℃	4.7	8.0	17.4	21.3
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.76×10^{13}	7.40×10^{12}	3.81×10^7	1.12×10^6
70 ℃ × 24 h热空气老化后				
拉伸强度变化率/%	-4.6	-4.1	-6.2	-4.3
拉断伸长率变化率/%	-3.3	-2.6	-5.7	-3.3



1—DPNR (基本配方); 2—NR (基本配方); 3—DPNR (炭黑胶配方); 4—NR (炭黑胶配方)。

图1 DPNR的压缩生热曲线

橡胶在应力的作用下会产生弹性变形和粘性变形,其中粘性变形不可恢复,并将能量转化成热能。在天然胶乳中蛋白质等非胶物质分布在橡胶颗粒表面并与橡胶分子链结合牢固,天然胶乳经凝固、水洗、压薄、造粒、浸泡、干燥等工艺过程制成生胶时,以橡胶粒子膜蛋白为主的非胶物质基本以片状形式分布在橡胶分子链之间,减少了橡胶分子链间的直接接触,在应力作用下橡胶分子链在蛋

白质表面产生不可恢复的滑移而发生粘性变形,从而降低了橡胶的弹性、增大了橡胶的压缩永久变形,提高了橡胶的生热。橡胶中极性蛋白质的存在导致橡胶吸湿性增强、导电性增大、体积电阻率降低。因此,蛋白质含量低的DPNR具有更好的弹性和电绝缘性能、更小的压缩永久变形和更低的动态生热性能。

蛋白质是NR的天然防老剂,可以延缓NR在生产和使用过程中的老化降解。DPNR生产中采取了优化的凝固干燥工艺,可以减轻DPNR在生产过程中的老化;同时,蛋白质等非胶物质分解产生的氨基酸、胆碱、胆胺和高级脂肪酸等对橡胶的硫化交联起促进作用,增大橡胶的交联密度^[5-6]。虽然DPNR的蛋白质含量减小,但对橡胶分子链的影响不大。从表2可以看出,DPNR的压缩永久变形小,弹性和电绝缘性好,压缩生热低,定伸应力相当,拉伸强度、拉断伸长率和耐热老化性能稍有下降,但降幅很小。

2.2 DPNR在机车弹性旁承中的应用

机车弹性旁承是机车二系悬挂的重要弹性元

件,是机车车体与转向架间的连接装置。其作用是使机车上部质量均匀分配到转向架上,以保证轴质量的均匀分配,保证横向力的正常传递,并使转向架在机车过曲线道路时能相对于车体回转,缓和道路不平对机车的冲击,保证机车具有较好的运行平稳性能^[7]。弹性好、压缩永久变形小和生热低的DPNR用于制造机车弹性旁承,可以赋予旁承件更好的尺寸稳定性、弹性和较长的使用寿命。

DPNR与NR的常规物理性能差异不大,因此以现有NR配方为基础试制DPNR机车弹性旁承。DPNR弹性旁承胶的物理性能如表3所示,弹性旁承的强化疲劳试验结果如表4所示。从表3和表4可以看出:与NR弹性旁承胶相比,DPNR弹性旁承胶的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率略有下降,但弹性较好,压缩永久变形较小;与NR弹性旁承相比,DPNR弹性旁承的耐疲劳性能和尺寸稳定性好。

表3 DPNR弹性旁承胶的物理性能

项 目	DPNR旁承		NR旁承	
	老化前	老化后	老化前	老化后
100%定伸应力/MPa	2.4	2.5	2.7	2.9
300%定伸应力/MPa	11.6	11.8	12.3	12.6
拉伸强度/MPa	25.8	24.6	26.5	25.4
拉断伸长率/%	472	451	495	473
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	42	43	43
回弹值(23℃)/%	68		65	
压缩永久变形(70℃×24h)/%	17		23	

表4 DPNR橡胶旁承强化疲劳试验结果

项 目	DPNR旁承件	NR旁承件	技术要求
外观	试件表面没有裂纹,金属与橡胶没有剥离。	试件表面没有裂纹,金属与橡胶没有剥离。	试件表面不得有裂纹,金属与橡胶不能有剥离。
压缩9 mm时工作载荷变化率/%	4.51	5.36	≤15
高度变化/mm	0.42	0.62	≤2

注:试验条件为位移与压缩量9 mm,振幅±5 mm,频率3 Hz,循环次数35万次。

3 结论

(1) 除蛋白质含量较小外,DPNR生胶的其他理化性能与NR基本相同。

(2) 与NR相比,DPNR的弹性和电绝缘性能好,压缩永久变形小,动态生热低,其他物理性能差异不大。

(3) DPNR弹性旁承的耐疲劳性能好,在使用过程中尺寸稳定。

参考文献:

- [1] 曾英,王东,季本仁,等.脱蛋白天然橡胶的性能和应用[J].橡胶工业,1999,46(1):26-28.
- [2] 李普旺,陈鹰,许逵,等.低蛋白天然橡胶的性能研究

[J].世界橡胶工业,2004,31(8):44-46.

- [3] 何映平,张炼辉,张用豪,等.脱蛋白质天然橡胶的制备及其性能研究[A].中国热带作物学会第七次全国会员代表大会暨学术讨论会,海口:2004年.
- [4] 胡朝伟,赵艳芳,张建新,等.低蛋白天然橡胶的制备与性能研究[J].橡胶工业,2012,59(8):490-493.
- [5] Bristow G M. Composition and Cure Behavior of Skim Block Natural Rubber[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1990, 5(2):114-134.
- [6] Othman A B, Murray G A M, Birley A W. Stress Relaxation Behavior of Natural Rubber Vulcanizates Containing Non-Rubber Constituents[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1996, 11(3):183-199.
- [7] 谢青.机车旁承结构型式与简化设计[J].铁道机车车辆,2008,28(S1):178-182.

Properties and Application of Domestic Deproteinized Natural Rubber

Cai Keping¹, Huang Shengliang², Li Puwang³, Chen De¹, Hu Songping¹, Gao Tianming³, Liu Yuan¹

(1. ChemChina Zhuzhou Research and Design Institute for Rubber and Plastics, Zhuzhou 412003, China; 2. Zhuzhou MIYO Rubber and Plastic Co., Ltd., Zhuzhou 412002, China; 3. Institute of Agriculture Product Processing Research, Chinese Academy of Tropical Agricultural Science, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The properties of domestic deproteinized natural rubber (DPNR) were studied, and its application in damping rubber products was investigated. The results showed that, compared with ordinary natural rubber (NR), the nitrogen content of DPNR was lower, the heat build-up in dynamic compression test was less, the compression set was smaller, the flexibility and electrical insulation properties were better, but the tensile strength and elongation at break were slightly lower, and the aging resistance was slightly lower. The rubber side bearing for locomotive by using domestic DPNR as the main material possessed good dynamic properties, enhanced fatigue resistance, excellent dimension stability, good elasticity, low heat build-up, low creep and small compression set.

Keywords: deproteinized natural rubber; damping rubber product; rubber side bearing

信息·资讯

东洋轮胎公司马来西亚工厂投产

日前,日本东洋轮胎和橡胶公司在马来西亚新建的大型轮胎工厂投产。据悉,该厂充分利用日本母公司的技术优势,采用东洋轮胎公司的A.T.O.M专利轮胎生产系统,生产世界一流水平的高性能轮胎和节能轮胎。到2013年底该厂轮胎年产能将达到250万条,到2015年将提高至500万条,未来产能计划进一步扩大。

近年,东洋轮胎在北美、亚洲和中东特别是海湾地区颇有收获。海湾地区尤其是沙特阿拉伯对东洋轮胎的需求量不断增长,而东洋轮胎公司在日本本土的工厂产能无法满足全球市场的需

求。在马来西亚建立新工厂是东洋轮胎公司为满足沙特阿拉伯市场需求采取的一大举措。新厂的东洋轮胎产量更大,而且价格更具有竞争力,需求有望进一步增长。新厂将为沙特阿拉伯市场提供现有几种不同规格的TEO Plus轮胎。TEO Plus轮胎是专门为乘用车和运动型车辆配套的,具有在湿滑路面上操控性良好、驾乘平稳而舒适的特点。

东洋轮胎公司在沙特的独家经销商为阿尔穆迪控股公司(Al-Amoudi Holding Company)。该公司经销东洋轮胎已有60多年历史,在沙特阿拉伯各地设有18个分公司。

宇虹